

<寄書>銅?中の酸素量について

著者	矢澤 彬
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	13
号	2
ページ	167-178
発行年	1958-02-24
URL	http://hdl.handle.net/10097/32315

銅 鉞 中 の 酸 素 量 に つ い て

矢 澤 彬*

Contents of Oxygen Dissolved in Copper Mattes. By Akira YAZAWA

In determining the contents of oxygen in copper mattes, a hydrogenation method was applied. Through the results of the various preliminary tests, the procedure for analyzing the oxygen contents was as follows: First about half a gram of the powdered copper matte was reduced by purified hydrogen gas at 800°C for an hour, and then the reducing temperature was increased gradually to reach 1000°C after 3-4 hours. The oxygen converted into water vapour was caught in a weighing tube in which phosphorous pentoxide was filled. Thus, the oxygen content in the matte was calculated from an increase in the weight of weighing tube. The contents of oxygen were determined for various mattes produced from several smelters in Japan. It was confirmed that appreciable amount of oxygen as an iron oxide dissolves in the ordinary copper matte, and decreases with increasing copper content in matte, and / or with increasing silica content in coexisting slag. These results show the same general tendency as one obtained in the author's previous fundamental experiments.

(Received Nov. 20, 1957)

1. 緒 言

銅熔錬にては古来鉞は Cu_2S - FeS 系を、鑢は FeO - SiO_2 系を主成分とするもので、これら硫化物と酸化物の二相はあたかも水と油の如く劃然と分れたものであるように考えられてきた。しかしながら著者らは従前の銅熔錬に関する一連の研究¹⁻⁵⁾に於て、鉞と鑢は相互に相当な溶解度をもつものであり、鑢にはある程度の Cu_2S , FeS が溶け込み、一方鉞には相当量の FeO が溶解することを指摘し、しかもこの相互溶解度は存在する SiO_2 や Cu_2S の量により、かなり大幅に変化することを確認してきた。従つて著者は鉞の基本的な系として Cu_2S - FeS - FeO 系を考える³⁾ わけで、鉞に溶解すべき FeO の量は鉞品位が高くなるほど減少し⁴⁾、また平衡する鑢中の SiO_2 が高いほど減少する⁵⁾ ことを実験室的に認めている。

現場の鉞についても酸化鉄が存在することはかなり以前から知られており、とくに magnetite が“混入”しているという意見はよく聞かれるところである。しかしながら鉞中の酸化鉄を定量するのには決定的な方法がなく、従来便宜的な手段として次節に述べる二つの方法が行われてきたが、一般的には満足すべきものと言えない。そこで著者は水素還元により鉞中の酸素の量を求め、これから酸化鉄量を知らうと企てた。この方法により求められる鉞中の酸素は古典的な考え方に従えば、恐らく殆んど大部分が酸化鉄の形で存在すると思われるからである。鉞のように多量の硫化物を含む試料中の酸素量を求めた例は従来ほとんどなく、著者の知る範囲では僅かに Pound ら⁶⁾の論文に試料として用いた鉞中の酸素を分析したところ 0.5%以下であつたということが附記されているのみである。

2. 従来の鉞中酸化鉄定量法

鉞中の酸化鉄量を求めるのに古くから行われている方法として次の二法がある。第一は定量法とは呼び難いかも知れないが、鉞の完全分析値を利用して次の例にみる如く計算により間接的に

* 東北大学工学部金属工学科

1) 龜田満雄, 矢沢 彬: 日鉱, 69 (1953), 555.

2) 龜田満雄, 矢沢 彬: 日鉱, 70 (1954), 519.

3) 矢沢 彬, 龜田満雄: 日鉱, 71 (1955), 127.

4) 矢沢 彬, 龜田満雄: 日鉱, 71 (1955), 187.

5) 矢沢 彬: 日鉱, 72 (1956), 305.

6) Pound, G.M., G. Derge and G. Osuch: J. Metals, 7 (1955), 481.

酸化鉄量を求める方法である。第1表(a)にはS製錬所の熔鉱炉鉾の完全分析値を示す。この表の右端の行はこれら分析値の総和を示すが、しばしば指摘される如くこの値は100%に達しない

第1表(a) S製錬所熔鉱炉鉾の完全分析値(%)

記号	Cu	Fe	S	Pb	Zn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	As	Sb	Sn	Ni	Total
SBM 1	34.20	31.33	23.86	2.52	3.28	0.19	0.18	0.03	0.01	0.16	0.27	0.48	0.28	96.79
SBM 2	37.07	28.75	23.57	2.87	3.23	0.19	0.18	0.05	0.02	0.16	0.24	0.51	0.35	97.19
SBM 3	39.37	26.78	23.71	3.03	2.94	0.19	0.15	0.04	0.01	0.22	0.27	0.57	0.36	97.64
SBM 4	41.20	25.30	23.51	3.19	2.94	0.15	0.17	0.01	0.01	0.16	0.24	0.51	0.45	97.84
SBM 5	45.06	21.92	22.80	3.25	2.56	0.14	0.11	0.01	0.01	0.20	0.24	0.54	0.46	97.30

第1表(b) 同上 鉾の組成計算値(%)

記号	Cu ₂ S	PbS	ZnS	(As, Sb, Sn, Ni)-S	(SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, CaO)	FeS	FeO	Total	O _{calc}	O _{ob}
S BM 1	42.83	2.91	4.89	1.67	0.41	34.95	11.75	99.37	2.62	2.58
SBM 2	46.42	3.32	4.81	1.76	0.44	32.04	10.81	99.44	2.41	2.25
SBM 3	49.30	3.50	4.38	1.99	0.39	30.98	9.13	99.71	2.03	2.05
SBM 4	51.59	3.68	4.38	1.90	0.34	29.19	8.70	99.93	1.94	2.09
SBM 5	56.42	3.75	3.82	2.02	0.27	24.95	7.81	99.13	1.74	1.83

第1表(c) 同上 鉾と共存せる鍬の分析値(%)

記号	共存鉾	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	Zn	S
SBS 1~3	SBM 1~3	{ 0.40 0.32 }	{ 32.86 33.74 }	{ 35.70 34.35 }	{ 7.31 7.70 }	{ 4.59 4.59 }	{ 1.15 1.26 }
SBS 4	SBM 4	0.40	34.26	31.55	8.97	4.25	1.17
SBS 5	SBM 5	0.38	35.87	33.65	7.03	4.52	0.97

もので、著者はこの不足分が酸素の溶解に起因すると考えるものである。さてこの完全分析表から組成計算を行い、酸化鉄量を求めた結果が第1表(b)に示される。すなわち Cu, Pb, Zn ……などをまず硫化物の形として計算する。簡単のために As, Sb, Sn, Ni などはひとつひとつ硫化物として計算せず、(a) 表に於けるこれらの分析値の和に 1.4 を乗じ、一括して (b) 表5行目にみる如く示した。また SiO₂, Al₂O₃ などの値も (b) 表には一括して和を以て記してあるが、かような記載法を以下にも用いた場合がある。ともかくかくして各種元素を硫化物として計算し、これらに結びつく硫黄量を全硫黄から差引いた値を次に FeS として計算した。さらに FeS に結合する以外の Fe 量を求め、これを酸化鉄として計算するもので、(b) 表ではその結果を FeO の形として記載している。従来鉾中の酸化鉄をかような方法で求める場合ほとんど常に Fe₃O₄ として計算しているが、後述の如く熔鉱炉鉾の場合は Fe₂O₃ より FeO の方が多量に存在するので、(b) 表には FeO として計算したものである。このようにして行われた組成計算の結果を加算すると (b) 表の右から3行目にみる如く、合計はほとんど 100% に近くなる。その右の行の O_{calc} というのはかくして求めた FeO に結びつく酸素量であり、右端の行は後述するが水素還元による実測酸素量である。

著者の従前の実験室的な研究の場合も、多くはこのような間接的な計算法により FeO を求めていたのであるが、この場合は鉾は人工の純物質から調製されたものでその組成は簡単であり、また酸化鉄としては殆んど常に FeO のみを考えれば足りる条件であつたから、このような間接的な計算にても大体満足すべき結果をうる事が出来た。ところが現場の鉾のように複雑になると、その組成を第1表(b)のように仮定すること自体が問題となる上に、計算の過程も甚だめんどうになつて分析値の僅かの誤差が結果に大きくひびくこともあり、信頼度が薄くなることを免れえない。また現場の鉾には酸化鉄として wüstite, magnetite の両者が含まれているので、計算の結果を FeO として算出すべきか、Fe₃O₄ の形で表わすべきかという処置に困惑す

ることになる。

鍍中の酸化鉄を求めるもう一つの方法として古く Hawley⁷⁾ により創始され、その後 Drummond⁸⁾, Ellwood and Henderson⁹⁾, 浅野¹⁰⁾ らにより改良法が発表せられているものがある。今日では大体 NaClO_3 と HNO_3 の溶液で鍍を処理し、硫化物のみを溶解し去り残渣を分析して酸化鉄量を知ろうという方法が多く行われている。直接的な方法ではあるが、実際に検討してみると Ruddle¹¹⁾ その他の研究者が憂慮する如く、かなりの量の酸化鉄が酸に犯されて溶液に入つてしまい、結果は低く出ることを免れない。また残渣として残つた酸化鉄も強い酸化性の溶液にさらされるため、僅かながら第一鉄が第二鉄に酸化される傾向も認められる。

以上の二法が銅鍍中の酸化鉄を求めるのに広く用いられてきたが、いずれも不完全なことを免れない。なおこの他に銅鍍を塩化第一錫を含んだ溶液で処理し、 $\text{Sn}^{++} + \text{Fe}^{+++} \rightarrow \text{Sn}^{++++} + \text{Fe}^{++}$ なる反応を起させ、残つた Sn^{++} を定量することにより magnetite の量を求めんとする方法が試みられている^{12,13)}。たゞこの方法では FeO の形の酸化鉄量は求められず、また著者の予備実験の結果では再現性が良好でなかつたが、一つの方法としてなお検討の価値はあるものと思われる。

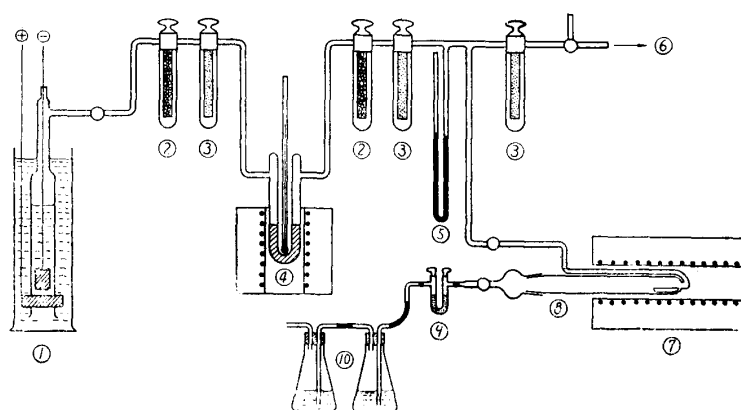
3. 実験方法

a) 試料

実験室的な合成銅鍍の原料としては Cu_2S FeS , FeO を用いたが、いずれも著者の従来の研究に用いたものと同様であり、これらを純鉄るつぼ中で窒素ガスを流しながら熔製した。一方本邦各製錬所の銅鍍についても実験を行つた。これらの組成については以下にその都度表示する。

b) 装置

実験に使用した水素還元装置は第1図に示す如くで、伊沢・龜田¹⁴⁾が粗銅中の酸素定量に用



第1図 装置図

- | | |
|--------------|-----------|
| ① 水素発生装置 | ⑥ 真空ポンプ |
| ② 塩化カルシウム | ⑦ 加熱炉 |
| ③ 五酸化燐 | ⑧ 反応管 |
| ④ ハラジウムアスベスト | ⑨ 秤量管 |
| ⑤ 圧力計 | ⑩ 硫化水素捕集瓶 |

- 7) Hawley, F.G.: Eng. Mining J. 108 (1919), 308.
 8) Drummond, P.R.: Trans. Canadian Inst. Mining Met. 43 (1940), 627.
 9) Ellwood, E.C. and T.A. Henderson: Bull. Inst. Mining Met. 62 (1952), 55.
 10) 浅野 裕一郎, 野島 静雄: 愛媛大学紀要, 第III部, 第2巻 (1955), 175.
 11) Ruddle, R.W.: The Physical Chemistry of Copper Smelting, (1953), 26.
 12) Kinnunen, J.: Chemist Analyst, 40 (1950), 89.
 13) 平野 四蔵, 石井 大道: 日本化学会昭和29年度春期講演会
 14) 伊沢 正宣, 龜田 満雄: 日鉱, 56 (1940), 400.

いたものと同様である。すなわち苛性カリ水溶液の電解により得られる水素ガスは、微量に含まれる水分及び酸素を除去したのち反応管に導かれる。反応管は不透明石英製で内径 2cm, 長さ約 35cm であり, 中に試料を盛つたボートを挿入しておく。ボートは長さ約 4.5cm の半熔融アルミナ製で, Al_2O_3 95% 以上といわれ, SiO_2 が少なく高温で緻密に焼成されているので試料と反応するおそれは少い。試料中の酸化鉄は水素により還元され水蒸気となるが, これを捕えるには簡便なので五酸化磷の秤量管を用いた。硫化物が主体であるため同時に多量の硫化水素を生ずるが, これは秤量管を通り抜け, 硫化水素捕集瓶にて吸収される。この吸収液としては醋酸亜鉛 40g, 醋酸カドミウム 10g, 氷醋酸 30cc を水に溶解し, 1 リットルとしたものを用いた。

c) 実験操作

試料となる鉄はまずめのうの乳鉢にて粉末とするが, この際無用に長時間磨砕することは避けるようにした。しかし普通の程度に粉末化しても酸化物または硫酸塩を生成して酸素含量を増すおそれのないことは, 次節の結果にみる如くである。試料は通常酸素を 10~20mg 含む程度(普通品位の銅鉄では 0.5g 位のことが多い) ボートに精秤し, これを反応管に挿入して真空ポンプにより装置系内を排気し, 水素に置換する。通常排気置換を 3 回繰返し完全を期した。さらに 30 分水素を通したのち炉を移動して反応管を炉中に入れ, 所定の温度にて水素還元を行い, 試料中の酸化鉄の酸素を全部水分に変え, 秤量管に吸収させる。実験中の水素流量は 40cc/min 位であった。所定の時間保つてのち炉を去り, 以後約 1 時間水素を通して反応管や秤量管内に残る硫化水素を完全に追い出してから水素を止め, 秤量管をとりはずす。予備実験の結果秤量管は極めて温度, 湿度に影響されやすく, その置き場所や実験終了後秤量までの時間などにより微妙に変化する。種々検討の結果秤量管を天秤の側に一夜放置し, また実験に使用しない秤量管を常に 2~3 ケ用意して同じ場所に置き, これをブランクとして補正を行うことにより安定な秤量結果をうることができた。使用する分銅は常に同じものが天秤皿に載るよう注意した。また発生した H_2S の量を知る必要がある場合には, 吸収液をヨード及びチオ硫酸ソーダの標準液にて滴定した。

4. 実験条件の決定

a) 予備実験

反応管に導入する水素は酸素や硫黄を除去しているのではあるが, 試料を入れない場合でもどうしても極く微量の水分が秤量管に捕えられる。その値を知るために空のボートを反応管に入れ空実験を繰返した。その結果水素導通時間約 2 時間につき 0.0001g の割合で秤量管が増加することが認められた。この結果に基づき以後の実験はすべて補正が行われている。

次にこの装置の試験として酸化鉄中の酸素分析を行つた。酸化鉄としては 2 価, 3 価の鉄の混在したものを用い, 通常の化学分析の結果, 全鉄量 73.62%, Fe^{++} 34.23% であつた。これから計算すると FeO 44.04%, Fe_2O_3 56.32% となり, 酸素量は 26.74% と算出される。この酸化鉄を約 100mg とり水素還元を行つた結果が第 2 表の 1, 2, 3 に示す如くで, 結果は満足なもの

第 2 表 酸化鉄中の酸素量の分析結果

記号	試料	重量(g)	還元温度(°C)	還元時間(hr)	酸化鉄中の酸素量(%)
1	酸化鉄	0.1008	900	3	26.8
2	酸化鉄	0.1060	950	2	26.6
3	酸化鉄	0.0916	1,000	2	26.5
4	酸化鉄 FeS	0.1099 0.1669	900~1,000	8.5	26.8
5	酸化鉄 Cu ₂ S FeS	0.1149 0.1101 0.1341	800~1,000	21.5	26.4

である。この酸化鉄に FeS , 或いは Cu_2S と FeS を混ぜ合わせた粉末試料混合物について実験

した結果が 4, 5 に示されている。別に測定した結果この際用いた FeS 中の酸素は 0.23%, Cu₂S 中では 0.15% であつたから、これにより硫化物中に存在した酸素量を減じて補正し、酸化鉄中の酸素量を求めた結果がそれぞれ 26.8, 26.4% となつており、酸化鉄単独の場合とほぼ一致していると言ふことが出来る。以上の実験の結果からこの装置により酸化鉄中の酸素の定量がなしうること、硫化物が存在し多量の H₂S を発生しても分析に支障ないこと、などがうかがわれる。なお第2表 4, 5 に於て還元温度が 800~1,000 の如くに記されているのは、還元の初期は 800° 位で反応させ、漸次昇温して 1,000°C にまで到らしめたことを意味するもので、以下しばしばこの表現をとつている。

b) 還元時間の影響

実験室にて熔製した鍍と現場の鍍について、還元時間を漸次延長していつた場合発生してくる酸素、硫黄の量が如何に変化するかを調査した。これは実際の分析操作にて何時間還元すれば全部の酸素を求めうるかということを知るのが目的である。使用した合成銅鍍の組成は第3表に示

第3表 合成銅鍍の分析値 (%)

記 号	Cu	Fe	S	Cu ₂ S	FeS	FeO	Total	O _{calc}	O _{ob}
LM 1	—	68.57	23.41	—	64.17	35.78	99.95	7.97	7.78
LM 2	—	68.43	25.07	—	68.72	31.88	100.60	7.10	7.02
LM 3	7.17	61.80	25.17	8.98	64.04	27.17	100.19	6.05	5.67
LM 4	14.38	55.70	25.03	18.11	58.66	23.72	100.49	5.28	4.81
LM 5	22.18	48.62	25.52	27.77	54.63	17.71	100.31	3.99	3.91
LM 6	37.80	34.97	24.76	47.33	41.75	10.87	99.95	2.42	2.25

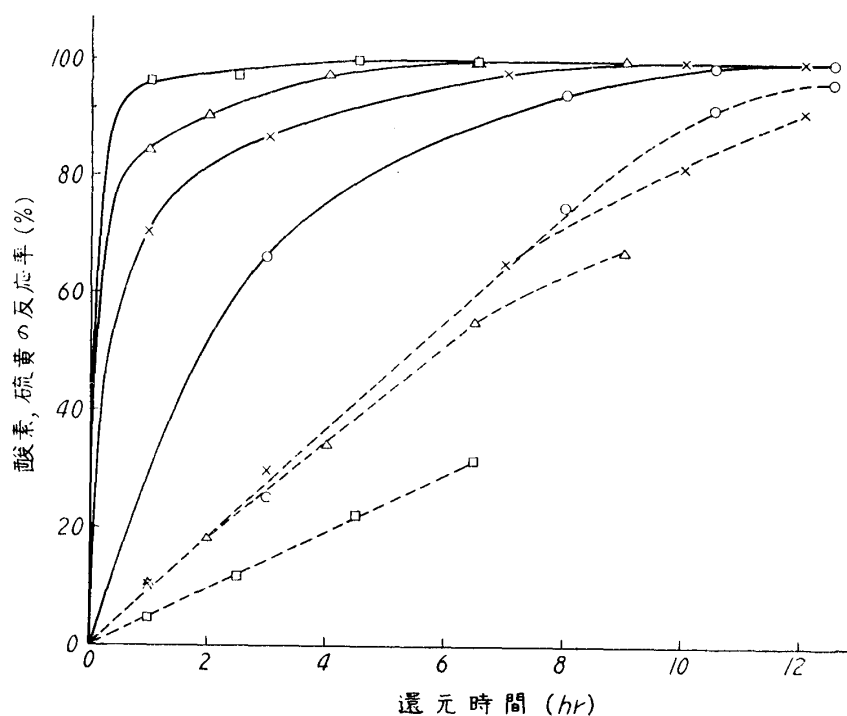
すが、これは第1表 (a), (b) と同様な記載方法に従っている。LM1, LM2 と S 及び H 製鍊所の熔鍍が鍍について還元時間を变化した場合のデータを第4表に示している。LM1 はその都度

第4表 酸素、硫黄の発生量と還元時間の関係

記 号	試料重量 (g)	温 度 (°C)	時 間 (hr)	% O	% S
LM1	0.1541	875	0.5	2.73	3.17
	0.1768	"	1	3.71	6.94
	0.1330	"	2	5.55	14.83
	0.1817	"	3	6.02	15.99
	0.1499	"	4	7.12	20.03
	0.1487	"	5	7.41	22.85
	0.1289	"	6	7.79	23.17
	0.1556	"	7	7.77	23.49
LM2	0.1519	890	4	6.03	13.44
	継 続	820	6	6.91	16.45
	"	895	8	7.02	23.95
SBM1	0.4255	820	0.2	2.36	—
	継 続	"	1.2	2.54	—
	"	"	3.2	2.52	—
	"	950	4.7	2.61	—
	"	"	6.7	2.61	11.10
HBM2	0.5056	820	0.5	2.76	—
	継 続	"	1.5	2.83	—
	"	"	2.5	2.90	—
	"	"	4.5	2.90	—
	"	920	6	2.95	—
	"	960	8.5	2.94	11.43

硫黄の発生割合は化学分析による S % を 100 % として計算した。実線は酸素、破線は硫黄の発生割合を示すが、直ちに分る如く酸素は硫黄よりも一般に速やかに発生するものであり、また銅品位が高くなるほど(採取試料量は増加するにも拘わらず)酸素は速やかに発生している。酸素の発生が硫黄に比し速やかなことは伊沢、龜田¹⁴⁾が粗銅中の酸素定量の際に認めた事実と同様であ

り、一般に Cu の入った鍍では硫黄を全部還元し尽さなくても全部の酸素を還元することが出来る。たゞし全部の酸素のうち 90% 位は反応が速やかに進むのに、あとわずかの量の還元が遅



第 2 図 酸素, 硫黄の発生割合と還元時間の関係

○ LM3 △ LM5 実線：酸素
× LM4 □ LM6 破線：硫黄

く、結局反応完結までにはかなりの時間を要している点は注意を要する。このようにして得られた合成鍍中の酸素の値 O_{ob} は第 3 表右端の行に示され、その左の組成計算より得られる酸素量 O_{calc} と比較することができる。大体に於て両者は合っているが、計算値の方がやや高い。化学分析の値にも問題はあろうが、一方合成鍍が鉄るつぽで熔製されるためどうしても少量の金属鉄が鍍中に溶解込み、この分も FeO として計算されるということも一因と思われる。いずれにしても水素還元による実測値の方が信頼しうることはもちろんである。

以上の合成鍍の結果から、鍍品位が 30% 以上になれば酸素の発生はかなり早いことが察せられるが、このことは現場の鍍について還元を行つてみると常に確認されるところである。第 4 表の SBM1 (分析値は第 1 表参照) 及び HBM2 (同じく第 7 表参照) のデータをみるに、最初の 30 分以内で全酸素の 90% 以上が発生してしまうことが知られる。還元に要する時間は次項に述べる如く、温度により大きく変るものであるが、現場の鍍につき種々検討の結果、最初 800°C 位で還元を行い徐々に昇温して 1,000°C 位に到らしめる場合、通常の品位 (30~50% Cu) の鍍にては約 3 時間で酸化鉄はほとんど完全に還元されることが認められた。実際の分析操作では念のため 4~5 時間還元を行つている。

c) 還元温度の影響

第 4 表の結果にみる如く、LM1 なる試料は酸素の発生が遅いものであるが、これを約 0.15g 秤取りし、還元時間を 2 時間と一定に保つて温度を変えて測定を行つた。その結果は第 5 表にみる通りで 800°C 位までは還元はかなり遅いが、900°C 前後から速やかになり、1,000°C の実験では存在する酸素、硫黄の全部が出尽していることが知られる。LM1 の如き系の試料は 920°C にて熔融し始めるはず¹⁾であり、事実 950° 及び 1,000°C の実験のボートは試料が一旦熔融したことを示していた。これらの結果から直ちに分るごとく、温度が上がるほど還元は速やかに進むことは明らかであるが、あまり高温にすることは次のような理由から却つて不利と考えられる。す

なわち、

- i) 試料が熔融するとその中の酸化鉄はボートと反応し、難還元性の珪酸塩やスピネルを作る
第5表 酸素、硫黄の発生量と還元温度
の関係

記号	試料重量 (g)	温度 (°C)	% O	% S
LM1	0.1515	700	2.00	2.69
〃	0.1535	800	2.95	7.21
〃	0.1330	875	5.55	14.83
〃	0.1528	900	6.87	15.66
〃	0.1519	950	7.20	19.86
〃	0.1481	1,000	7.86	23.80

懼れがあること。

- ii) 試料が熔融するとボートに固着してしまいボートの再使用は不可能になる。

- iii) Zn, Pb その他の揮発成分を含む鍍試料を高温で還元すると揮発した金属の一部は秤量管まで飛来するおそれがあること。

- iv) 同じく揮発成分を含んだ鍍試料を高温にて還元した場合、発生する物質間でたとえば、Zn(g)

+H₂O(g)=ZnO(s)+H₂(g) の如き反応を起し、生成酸化物が低温部に飛んで固着し、そのまま還元されずに終る可能性がある。

以上のうち iii) については実験の結果現場鍍試料を直ちに 950°C 以上の高温に持来した場合、秤量管中の五酸化燐部分にまで小さな黒い物質が飛来することが認められたが、最初 800°C 位で処理し、のち徐々に昇温してやれば 1,000°C 或いはそれ以上に到らしめても秤量管部分が汚れることはなかった。iv) については直接的な実験を行っていないが、上の反応式について熱力学的な検討をしてみると H₂O(g) 及び Zn(g) が多い場合には反応が右に進む可能性があることが知られる。前項の結果より H₂O は還元の際に最初の数分程度で非常に急激に発生することが察せられるから、なるべくこの期間の反応は遅くし、また Zn(g) も還元初期に急激に発生しないように対策をたてるべきであり、このためには最初低温で処理することが有効と思われる。

以上のことがらを勘案して鍍試料を還元して酸素量を求める際には最初低温で還元を行つてのち徐々に昇温し、反応を完全ならしめるのがよいことが知られる。著者は大体において 800°C 程度にまず 1 時間位保ち、のち昇温して 1,000°C 位に到らしめた。30~50%Cu 程度の鍍ならば前項にも記したごとく、かようにして 4~5 時間還元を行えばよい。Cu 品位のとくに低いものとか、あるいは酸素量が少なく試料の量が多い場合にはこれよりもさらに長時間高温に保つべきことはもちろんである。

なお本実験では加熱炉としてニクロム線の炉を使用したため、還元の最高温度は実際上 1,100°C 以上に上げたことはない。しかし本実験では鍍中に存在する比較的多量（通常 10% 前後のことが多い）の酸化鉄が対象であり、1,000°C 程度まで温度を上げれば満足な結果をうることができた。この点 0.01% 前後というような微量な酸素を対象とする鉄鋼中の酸素分析とは事情が異なるわけである。

d) 試料粒度の影響

以上すべて鍍試料をめのもう乳鉢で粉末化し、-100mesh 程度にして行つた実験であるが、試料粒度についても二三の実験を行つた。LM1 の試料について -100mesh のものと 14~20mesh の粗粒のものとをとり、875°C で 2 時間還元した結果が第 6 表に示されている。これらはいずれ

第 6 表 試料粒度の影響

記号	重量 (g)	粒度 (mesh)	温度 (°C)	時間 (hr)	% O	% S
LM1	0.1330	-100	875	2	5.55	14.83
〃	0.1503	14~20	875	2	3.67	10.46
HBM2	0.3310	-100	800~900	6	2.74	—
〃	0.4290	20~48	800~900	8	2.53	—
継続	〃	〃	900	14	2.78	—
〃	〃	〃	900	22	2.76	—

も未だ鍍中の酸素は出つくしていないが、粒度の粗いものは相当反応が遅いことが知られ、粉末

化が有利なことを示している．ところで一方粉末化にあつては試料の酸化による酸素増量ということも一応懸念されるので，H製錬所の熔鉱炉鉍 HBM2（分析値は第7表参照）をとつて20～

第7表 (a) H製錬所銅鉍の完全分析値 (%)

記 号	Cu	Fe	S	Pb	Zn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	As	Ni	Mn	Total
HBM 1	30.88	33.33	24.04	1.61	5.13	0.61	0.21	0.05	0.16	0.04	0.09	0.05	96.20
HBM 2	34.25	31.41	23.77	1.72	5.03	0.50	0.15	0.02	0.05	0.04	0.07	0.02	97.03
HCM 3	55.88	15.74	23.01	1.26	1.76	0.05	0.17	0.09	0.05	0.02	0.02	0.09	98.14
HCM 4	66.47	6.87	20.64	1.25	1.87	0.26	0.18	0.02	0.03	0.02	0.25	0.02	97.88
HCM 5	68.09	6.84	21.38	0.63	1.61	0.09	0.04	0.02	0.05	0.04	0.01	0.02	98.82
HCM 6	73.91	2.79	20.10	0.42	1.45	0.35	0.08	0.02	0.03	0.02	0.15	0.02	99.34

第7表 (b) 同 上 鉍の組成計算値 (%)

記 号	Cu ₂ S	PbS	ZnS	(As, Ni, Mn)S	(SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, CaO)	FeS	酸化鉄	Total	O _{calc}	O _{ob}
HBM 1	38.67	1.86	7.65	0.27	1.03	36.71	12.88	99.07	2.87	3.08
HBM 2	42.89	1.99	7.49	0.20	0.72	33.80	12.79	99.88	2.85	2.93
HCM 3	69.97	1.46	2.62	0.20	0.36	21.36	3.00	98.97	0.83	1.26
HCM 4	83.23	1.44	2.79	0.44	0.49	7.18	3.19	98.76	0.88	0.91
HCM 5	85.26	0.73	2.40	0.11	0.20	8.99	1.56	99.25	0.43	0.47
HCM 6	92.55	0.49	2.16	0.29	0.48	1.59	2.46	100.02	0.68	0.13

48mesh の粗粒の試料を調製し，さらにその一部をめのう乳鉢で磨つて粉末化し，この両者につき比較試験を行つた．第6表にその結果が記されているが，粗粒のものは8時間還元してもまだ僅かに酸素を残していた如くで，14時間処理により完全に反応が終了していると思はれる．得られた酸素の値は粗粒のものと粉末化したものとはよく一致しており，磨砕による酸素増量ということはそれほど懼れる必要がないことを暗示する．たゞしこの HBM2 の試料は粗粒部分のみをとつた故か，第7表の HBM2 の酸素の値よりやや低い値を示している．

5. 現場の銅鉍の酸素量について

前節に述べたような各種の試験の結果，鉍中酸素の定量の操作を決定することが出来たので，次に本邦各製錬所産の銅鉍の酸素分析を行つた．既述の如く第1表 (a) 及び (b) はS製錬所の熔鉱炉銅鉍の組成を示すが，これらについて水素還元を行い求めた酸素の値が (b) 表右端の行に示されている．酸素量として2%前後であるから酸化鉄に換算すると10%前後という相当多量のものが鉍に溶存していることになる．第1表 (b) の右から2行目の O_{calc} というのは既述の如く組成計算から間接的に求められた値であるが，実測値とかなりよく一致している．SBM1 よりSBM5 へと鉍品位は漸次上昇しているが，大体に於て実測酸素量はそれと逆に漸次減少しており，著者らの実験室的に見出した傾向と合致する．たゞ一つ SBM4 の酸素量はSBM3 のものより僅かながら高くなつてはいるが，これは第1表 (c) に示す共存鍍の組成より説明がつくように思われる．すなわち SBM3 と共存した鍍中の SiO₂ は35%位あるのに対し，SBM4 と共存したSBS4 の SiO₂ は 31.5%位と低くなつてはいる．SiO₂ が少いと鉍-鍍間の相互溶解度が増大し，鉍に溶解する FeO も増加することは著者が以前の研究⁵⁾にて明らかにした通りである．

第7表にはH製錬所の銅鉍の組成を示すが，このうち HBM1, HBM2 は熔鉱炉鉍であり，HCM3～HCM6 は転炉鉍である．第1表の場合と同じく (a) 表は完全分析値を示し，(b) 表は組成計算の結果を示すが，(b) 表の右から4行目の酸化鉄のところは HBM1 及び HBM2 については FeO として計算し，HCM3～HCM6 に対しては Fe₃O₄ として計算した結果を記している．実測酸素量は (b) 表の右端に記されているが，やはり鉍品位が上るほど減少し，白鉍になると遂に 0.13% という少量のものになつてしまふ．計算値 O_{calc} と較べてみると大体合致しているものもあるが，転炉鉍のごとく高品位のものになると，間接的な計算法は往々にして大きな誤差を生ずることが暗示される．

次に第8表(a)はK製錬所の熔鉍炉鉍の組成を示す。この表にては3種の鉍が品位はほとんど変わらないにも拘わらず実測酸素量には若干の差が認められる。このことも第8表(b)に示される

第8表(a) K製錬所熔鉍炉鉍の組成(%)

記号	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Cu ₂ S	FeS	PbS	ZnS	FeO	Total	O _{calc}	O _{ob}
KBM1	36.63	29.14	23.39	2.84	4.99	45.87	30.87	3.28	7.44	12.26	99.72	2.73	2.75
KBM2	37.02	28.93	22.91	2.93	4.80	46.36	29.52	3.38	7.15	13.10	99.51	2.92	2.90
KBM3	36.26	30.15	22.58	2.82	4.89	45.40	29.06	3.26	7.29	14.91	99.20	3.32	3.03

第8表(b) 同上 鉍と共存せる鍬の分析値(%)

記号	Cu	Fe	SiO ₂	Pb	Zn	CaO	S	Al ₂ O ₃	BaO	MgO
KBS1	0.394	35.02	36.50	0.05	2.54	7.26	—	—	—	—
KBS2	0.413	34.25	33.10	0.05	3.64	8.63	1.04	6.06	1.34	1.00
KBS3	0.406	34.11	31.77	0.05	3.46	9.71	—	—	—	—

共存鍬の組成と対照してみれば理解のゆくことで、鍬中の SiO₂ が減少するほど鉍中の酸素量は増大し、相互溶解度が大きくなっていることを暗示する。

第9表にはN製錬所の反射炉銅鉍3ケと、A製錬所の自熔炉銅鉍1ケについての組成を示して

第9表 N及びA製錬所の銅鉍の組成(%)

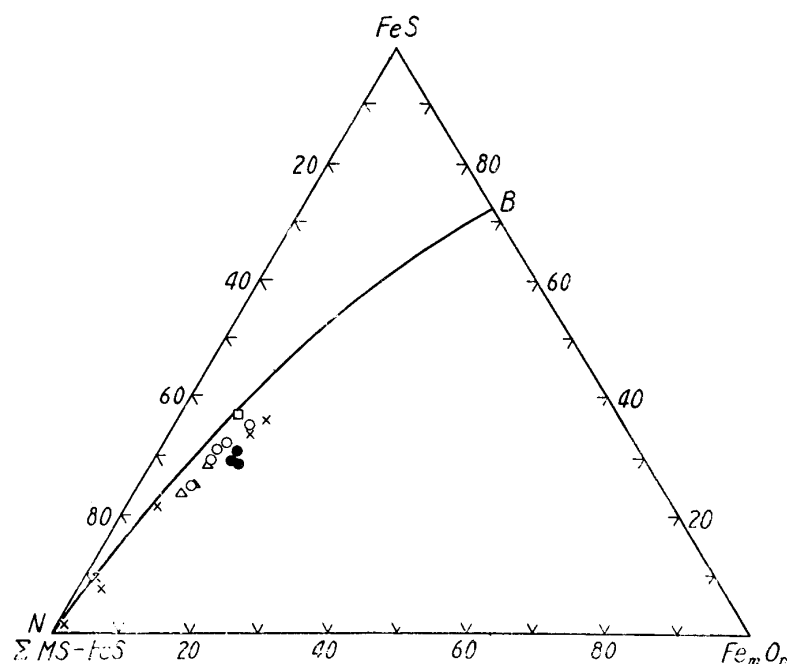
記号	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Cu ₂ S	FeS	PbS	ZnS	Fe ₃ O ₄	Total	O _{calc}	O _{ob}
NRM1	41.74	22.49	24.16	3.33	5.65	52.27	28.34	3.85	8.42	6.21	99.09	1.72	2.40
NRM2	43.38	19.65	23.85	4.04	6.20	54.32	25.33	4.67	9.24	4.92	98.48	1.36	2.11
NRM3	46.94	18.08	23.69	3.31	5.43	58.78	23.79	3.82	8.09	4.10	98.58	1.13	1.76
AFM1	43.47	27.14	25.14	0.25	1.34	54.43	36.95	0.29	2.00	5.07	98.74	1.40	2.13

ある。後述の如くこれらの鉍中の酸化鉄はほとんど magnetite の形で存在すると推定されるので、組成計算により酸化鉄量を算出する場合には Fe₃O₄ の形で出している。右端の行に実測酸素量が示され、やはり Cu 品位の高いほど酸素量が減少する傾向はうかがわれるが、計算法により間接的に求めた O_{calc} の値と較べると相当大きな差があることが知られる。第8表までの各データは大体計算法による値と実測値とが合っていたにも拘わらず、反射炉や自熔炉の鉍では計算値がかなり低く出るという理由については明確な説明を与えることは出来ず、また結論を下すには実験例数が少なすぎるのであるが、製錬法の差異とか鉍中の酸化鉄の形態などが問題になるものと思われる。

以上に表示した実測酸素量の値は大抵の場合同一試料について2～3回の実験を繰返して決定されたものであるが、その際のデータのバラツキは酸素量2～3%の試料に対しては殆んど常に±0.1%以内の範囲におさまった。同程度の含量をもつ鉍中の Pb, Zn などの化学分析の際の精度に比し、この酸素分析の精度は優るとも劣らぬものと考えられる。

次にかくして得られた各製錬所銅鉍中の酸素量に基づき、銅鉍中の酸化鉄量の凡の値を算出してみた。後述する如く、鉍中の酸化鉄の形態としては熔鉍炉鉍では二価のものが多く、それに若干の三価のものが加わるのであるが、反射炉、自熔炉、転炉などは Fe₃O₄ に近い形で存在するものと思われる。そこで酸素の測定値から酸化鉄量を算出するにあたっては、前者の場合には、O_{ob}×4.15、後者の場合は O_{ob}×3.62 なる計算法を採用した。このようにして各製錬所の銅鉍の酸化鉄量を求めた結果は第3図に図示されている。著者らの実験室的な研究の場合には鉍は Cu₂S-FeS-FeO なる系により表わされたのであるが、現場の鉍はこの他 PbS, ZnS その他のものを含んでいて複雑である。しかしながら鉍中に酸化鉄を溶かし込むのは FeS の働きによることは著者の従来しばしば述べてきたところであり、かゝる見地から Cu₂S, PbS, ZnS……などは一括して表わすことが便利と考えられ、かくて第3図のごとき簡便な表現を採用してみたのであ

る。図に於て右下隅の Fe_mO_n というのは FeO , Fe_2O_3 の酸化鉄の含量を表わし、左下隅の $\Sigma MS-FeS$ というのは FeS 以外の Cu_2S , PbS , ZnS ……などの含量を示す。NB なる実線は著



第3図 現場銅鉱中に存在すれ酸化鉄量

○ S製錬所 × H製錬所 ● K製錬所
△ N □ A

者が実験室的に決定したもので、珪酸飽和の $FeO-SiO_2$ 鍍と平衡する $Cu_2S-FeS-FeO$ 系鍍の組成を示すものである⁴⁾。この図上に各製錬所銅鍍中の酸化鉄量をプロットしてみると図のような結果をうる。すなわち概して鍍の Cu 品位の上るほど酸化鉄量は減少するが、NB 線よりは酸化鉄が多い。これは現場の鍍が珪酸飽和より SiO_2 が少い故と考えてよいであろう。このような結果からみても、著者らの従前の実験室的な研究の結果は、その傾向において現場にも適用しうることが察せられる。

6. 酸処理による酸化鉄定量法との比較について

水素還元法による酸素の値と計算による間接法の値とは、前節までに比較検討しつゝ述べてきたが、次に Hawley により創始された酸処理法との比較について本節で述べることにする。酸処理法に使用した溶液は 60g の $NaClO_3$ を 100cc の蒸溜水に溶解し、これに 100cc の HNO_3 を加えたもので、この溶液 25cc にて粉末銅鍍を流水下で冷しながら16時間処理した。残渣の全鉄と Fe^{++} とを定量し、それから FeO , Fe_2O_3 の値を出し、さらに酸素量を求めた結果を第10表に示す。参考のため鍍の Cu 品位と水素還元により求められた酸素の値 (O_H) とを示してある。

第10表 酸処理による銅鍍中の酸化鉄の分析結果 (%)

記号	鍍品位	残 渣 分 析 結 果					O_H
		Fe	Fe^{++}	FeO	Fe_2O_3	O_A	
SBM 1	34.20	5.88	4.77	6.14	1.58	1.84	2.58
SBM 4	41.20	4.48	3.49	4.49	1.42	1.43	2.09
HBM 1	30.88	6.64	4.99	6.42	2.36	2.14	3.08
HBM 2	34.25	7.41	5.30	6.82	3.02	2.43	2.93
HCM 3	55.88	2.72	1.25	1.61	2.10	0.99	1.26
HCM 4	66.47	2.20	1.19	1.53	1.44	0.77	0.91
KBM 2	37.02	6.29	4.73	6.09	2.23	2.03	2.90
NRM 1	41.74	4.31	1.77	2.28	3.63	1.60	2.40
NRM 2	43.38	3.77	1.38	1.78	3.42	1.43	2.11
AFM 1	43.47	4.48	1.67	2.15	4.02	1.69	2.13

比較して直ちに知られる如く、酸処理法により求められた酸素量 O_A は水素還元法の値に比し常にかなり低い値を示し、大雑把にいつて7割程度のものである。この原因の主たるものは、やはり酸処理の方法が酸化鉄部分をも犯し、どうしても低い値になることにあると思われる。第11表には $Fe^{++}35.15\%$ 、全鉄 73.70% なる酸化鉄を酸処理した場合の変化を示している。この場合溶液に溶ける酸化鉄の量はそれほど大きなものではないが、時間と共に増大し、酸処理の方法の不完全さを暗示している。銅鍍では冷却に際し小さく析出した酸化鉄の周囲が多量の硫化物によ

り取囲まれているわけで、酸処理の場合この周囲の硫化物だけ完全に溶解し、小さな酸化鉄粒子に全く影響を及ぼさぬということはおよそ難しいことで、第11表のような試験の場合に比し、多くの割合の酸化鉄が溶液中に失なわれるとしても不思議はないと思われる。また若し FeO の一部が FeS などに固溶するというようなことがあるとすれば、その酸化鉄を酸処理法で求めるのは全く絶望的である。

たゞしこの酸処理法は溶存酸化鉄中の二価及び三価の鉄の割合について、“ある程度の” 知見を与えうるとする利点をもっている。その点に注目

して第10表のデータを検討してみるに、SBM1, SBM2, HBM1, HBM2, KBM2 などの熔鋳炉鍍では FeO の方が Fe_2O_3 より相当に多量である。鉄-酸素系状態図からよく知られているように wüstite というのは相当量 Fe_2O_3 を含みうるので、このような分析結果から推して、熔鋳炉鍍の酸化鉄はほとんど全部 wüstite 形態であつても差支えないことが考えられる。実際に熔鋳炉鍍を検鏡してみると、写真1の如く存在する酸化鉄は wüstite が大部分であつて、magnetite は稀にしか見当たらない。HCM3, HCM4 の如き転炉鍍になるとさすがに Fe_2O_3 が多くなつてきているが、それでもこのような高品位の鍍中の酸化鉄が Fe_3O_4 なる組成よりは二価の鉄が多いということは注目に値する。著者らは FeS は固体で酸化すれば FeO は不安定で Fe_2O_3 , Fe_3O_4 となり易いが、熔融状態で酸化した場合はある程度の FeO が安定に存在しうると推定する¹⁵⁾ものであり、熔鋳炉や転炉の場合には他の条件（たとえば鍍品位など）が同一なら、反射炉に比し FeO が安定になり易いと考えることができる。NRM1, NRM2, AFM1 などは第10表でみるに Fe_2O_3 がずつと多くなり、鍍中の酸化鉄はほとんど Fe_3O_4 なる形で存在することが推測されるのであつて、検鏡の結果も写真2でみるごとく magnetite が多く観測されるようである。著者は FeO は鍍に対し相当大きな溶解度を有する³⁾が、 Fe_3O_4 の溶解度はそれほど大きくないであろうと推測するものであり、このような分析の結果と考え合わせて、反射炉や自熔炉でしばしば magnetite のベコが問題になるのもうなずけるところである。

ところで酸処理による方法は二価と三価の鉄の割合について、上にも記した通り“ある程度の”見当は教えてくれるものの、数値的に正確な比を与えるものではない。一つには溶液の方に溶かされる酸化鉄部分の二価と三価の比が不明だからでもあるが、もう一つには強烈な酸化性の溶液にさらされるため、Ruddle¹¹⁾ も心配するごとく、残渣中の二価の鉄が一部酸化されるお

第11表 酸化鉄を酸処理した場合の溶液及び残渣中の鉄の変化

処理時間 (hr)	溶液に入つ た Fe 量 (%)	残渣中の Fe^{++} (%)	残渣中の Fe^{+++} (%)
0	—	35.15	38.55
16	2.11	31.49	40.10
67	3.75	28.68	41.27
119	4.71	27.55	41.44

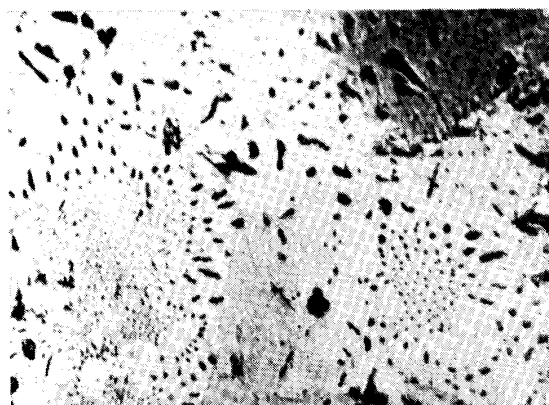


写真1 熔鋳炉銅鍍 HBM1 の検鏡写真
SnCl₂ 溶液腐蝕。黒く点々と見えるのが
wüstite. ×470

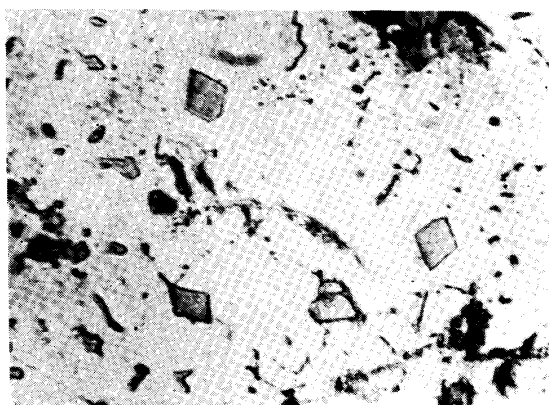


写真2 反射炉銅鍍 NRM1 の検鏡写真
SnCl₂ 溶液腐蝕。角張つた灰色結晶が
magnetite. ×470

15) 龜田満雄, 矢沢 彬: 選研彙, 11 (1955), 121.

それがあるからである。これが単なる杞憂でないことは第11表のデータが示している。すなわち酸化鉄を酸処理した場合、残渣中の二価の鉄はかなり急に減少してゆくのに三価の鉄は逆に若干の増加をみせており、このことは二価の鉄の方が酸に溶かされ易いと考えただけでは解決がつかず、どうしても残渣中で二価→三価なる酸化が起つたと考える他はないようである。かように考えると酸処理の方法は全酸化鉄量を少なく与えるだけではなく、その中の FeO を多少なりとも少く、 Fe_2O_3 を多く見せかけるといことは注意すべきであろう。たゞ16時間程度の酸処理ではこの酸化の度合いはそれほど大きなものではないと思われるので、著者は上記のごとく第10表のデータに基づき現場鉍中の $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ の傾向を論じたのであるが、このようなデータを扱う際には一応酸化のことを念頭におくべきものと考えられる。

7. 総 括

銅鉍中に存在する酸素の量を求めんとして水素還元法の適用について試験を行つた。種々検討の結果、普通の銅鉍に対する酸素分析の操作としては、粉末状試料を 0.5g 前後ボートに秤取し、まず 800°C 位で水素還元を行う。のち徐々に昇温して全部で4～5時間かけて $1,000^\circ\text{C}$ まで到らしめ、炉を去つて H_2S を完全に追い出すため1時間位水素を流したのち秤量管をとりはずす。銅鉍中の酸素は水分として秤量管内の五酸化磷に捕えられているから、この増量を秤つて鉍中の酸素量を求めることができる。硫化水素が多量に発生することとか、揮発成分が多いことなどの問題は実験操作に注意することにより克服することができ、反面酸素含量が多い点では通常の金属中の微量酸素の定量より容易とも言いうる。かくして求められる酸素量は酸化鉄の形で鉍中に存在していたものと考えられ、その他 SiO_2 , Al_2O_3 ……などの酸素は還元されないはずである。従来鉍中の酸化鉄定量法としては、完全分析値より計算により間接的に求める方法と、酸処理による方法とがあるが、本実験の酸素分析の結果と比較検討したところ、いずれも不満足な方法であることが認められた。本邦各製錬所産の銅鉍につき酸素定量を行つたところ、いずれも相当量の酸素を含み、その量は鉍の銅品位の上るほど減少し、また共存せる鉍中の SiO_2 量の多いほど減少するなど、著者らが従来実験室的に認めてきた結果と同一の傾向を確認しえた。

鉍中に酸素が有ろうと無かろうと実際の製錬過程に何の関係も無さそうに思われるが、鉍の完全分析の総計が100%に足りないこととか、銅鉍が $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ 系と考えるより常にSが不足していることとか、また鉍中のS量は通常23～25%位で鉍品位が変つても比較的変動が少ないことなどは、いずれも酸素の存在により明確に説明のつくことであり、Schuhmann¹⁶⁾も最近の論文に於て、酸素は銅鉍の構成成分としてCu, Fe, Sにつぐ第4の重要な元素であると述べている。また鉍中の酸化鉄、とくに magnetite は現場でもしばしば問題になるところであり、さらに相互溶解度という立場からすれば鉍損失の問題にも関聯があることを考えると、理論上からはもちろんのこと、実際上でも鉍中の酸素量はもう少し注意されてよいように思われる。

終りに臨み本研究の遂行にあたり終始御懇篤なる御指導、御鞭撻を賜つた龜田満雄教授に深謝すると共に、試料を御恵与下さり、あるいはまたその分析まで担当して下さいた佐賀関、日立、小坂、直島足尾の各製錬所の皆様の御厚意に対し、あつく御礼申し上げる。また実験に協力せられた伊藤文雄、宮亮の両君の援助を謝し、さらに研究費の一部は文部省科学研究費によつたことを記して感謝する次第である。

16) Krivsky, W.A. and R. Schuhmann, Jr.: J. Metals, 9 (1957), 981.